

English abstracts

JP-A-64-36479

Purpose:

To prevent printed black dye from discoloring in brown by including thioether compound having one or more thioether structures molecule represented by a specific formula in a recording medium for an ink jet.

Constitution:

One or more thioether structures represented by a formula I (where R, R' are atomic groups in which adjacent atoms of S atom are alkyl group, phenyl group) in a molecule are contained in thioether compound in a recording medium for an ink jet. The recorder preferably includes 2-50 μ m of mean particle size, 120-500 Å of mean pore diameter, and 0.8-2.0cc/g of mean porosity. The content of the compound represented by the formula I is preferably 5-50wt.% with respect to the medium.



JP-A-1-95091

Purpose:

To obtain uniform and stable emulsion generating no adverse effect upon porous particles for ink absorption by using a specific quantity of alumina sol as a dispersion medium for ink antioxidant.

Constitution:

An antioxidant based on phenol, organic sulphur or phosphite is used for instance, as ink antioxidant. For the dispersion of this antioxidant in alumina sol, for instance, the antioxidant is once dissolved in a low boiling point solvent such as frons or acetone, and the dissolved antioxidant is mixed with alumina sol with a surfactant or the antioxidant is heated at higher than the melting point of the antioxidant with alumina sol and surfactant and then mixed. The dosage of alumina sol is about 5-90 wt.% in terms of Al_2O_3 against the total amount of ink antioxidant and alumina sol. The appropriate concentration of alumina sol is about 5-10 wt.% in terms of Al_2O_3 .

⑫ 公開特許公報(A) 平1-95091

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)4月13日

B 41 M 5/00
D 21 H 1/22
5/00B-7915-2H
Z-7003-4L
Z-7003-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット用記録媒体の製造方法

⑮ 特 願 昭62-252513

⑯ 出 願 昭62(1987)10月8日

⑰ 発 明 者 藤 田 勝 俊 神奈川県横浜市磯子区氷取沢181-121
 ⑰ 発 明 者 横 田 信 行 神奈川県横浜市港南区別所3-5-25-510
 ⑰ 発 明 者 長 谷 川 隆 文 神奈川県横浜市港南区港南2-24-31
 ⑱ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット用記録媒体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. インクの酸化防止剤の分散媒体としてアルミナゾルを用いることを特徴とするインクジェット用記録媒体の製造方法。
2. アルミナゾルの使用量が、 Al_2O_3 に換算して酸化防止剤と該ゾルの合計量に対し、5～90重量%である請求の範囲(1)の製造方法。
3. インクの酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤、有機硫黄系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤である請求の範囲(1)の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はインクジェット用記録媒体の製造方法、特にアゾ基を有する黒色染料を変色することなく記録し得るインクジェット用記録媒体の

製造方法に係るものである。

〔従来の技術〕

インクを用いて記録する記録用紙、特にインクジェットプリンター用紙は、その記録媒体として紙の表面に多孔性シリカ等の微細粒子をポリビニルアルコール等のバインダーを用いて塗布し、これにインクを吸収せしめて発色させるようになされている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、この様な記録用紙にあっては、アゾ基を有する黒色染料を用いたインクによって印刷を行なうと、短期間のうちに黒色が褐色に変色する現象が生ずる欠点を有している。

かかる現象は、インクが主に空気中に酸素によって酸化される為であり、これを防止する為に、インクの吸収体であるシリカ等の多孔性粒子に予め各種の酸化防止剤を付与せしめておくことが提案されている。

この様な酸化防止剤としては、例えばフェノ

ール系、アミン系、有機硫黄系、ホスファイト系等の酸化防止剤があるが、これらは何れも常温下では固体であり、通常適当な界面活性剤を用いて水性エマルジョンを形成せしめ、これに多孔性粒子を浸漬せしめて付与していた。

しかしながら、これら酸化防止剤は何れもどの界面活性剤ともそれ程なじみが良くなく、エマルジョンが不安定であり、酸化防止剤が局在化したり、エマルジョン自身が壊れてしまい、多孔性粒子表面で部分的に酸化防止剤が析出分離する等の不都合が生じ易かった。

〔問題点を解決する為の手段〕

本発明はこれら不都合を解決し、本来インクの酸化防止効果のある酸化防止剤を有効に作用させる為に均一旦安定したエマルジョンを形成せしめることを目的として種々研究、検討した結果、特定の分散媒体を用いることにより前記目的を達成し得ることを見出した。

かくして本発明は、インクの酸化防止剤の分散媒体としてアルミナゾルを用いることを特徴

も好ましくない。

次に本発明に用いられるインクの酸化防止剤としては、例えばフェノール系、有機硫黄系、ホスファイト系等の酸化防止剤であり、具体的にはフェノール系酸化防止剤としては例えば2,6-ジターシャリーブチル4メチルフェノール、*n*-オクタデシル3(3,5-ジターシャリーブチル4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレン・ビス(4メチル6ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン・ビス(3メチル6ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3メチル6ターシャリーブチルフェノール)、1,3,5-トリス(4ターシャリーブチル3ヒドロキシ2,6ジメチルベンデル)イソシアヌレート、テトラキス[メチレン3',5'-ジターシャリーブチル4'ヒドロキシフェニル]プロピオネート]メタン、3,9-ビス[2(3(3ターシャリーブチル4ヒドロキシ5メチルフェニル)プロピオニロキシ)1,1ジメチルエチル]2,4,8,10テトラオキサスピロ

とするインクジェット用記録媒体の製造方法を提供するにある。

本発明において用いられるアルミナゾルの使用量は、これを Al_2O_3 に換算してインクの酸化防止剤とアルミナゾルの合計量に対し、5～90重量%程度を採用するのが適当である。

前記量を逸脱する場合には、均一旦安定なエマルジョンが得られなかったり、コート紙としての特性を著しく阻害する虞れがあるので好ましくない。そしてこれら使用量の範囲のうち前記表示に従って10～80重量%を採用する場合には、均一旦安定なエマルジョンが得られ、又インクの吸収等の多孔性粒子に対しても悪影響を実質的に及ぼさないので特に好ましい。

用いるアルミナゾルの濃度としては、 Al_2O_3 に換算して5～10重量%程度を採用するのが適当である。濃度が前記範囲に満たないと酸化防止剤の効果的な均一分散を阻害したり、逆に前記範囲を超える場合には粘度が高くなり酸化防止剤の均一分散を阻害する虞れがあるので何れ

〔5.5〕ウンデカンが、又有機硫黄系酸化防止剤としては例えば、ジラウリル3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(βラウリルチオプロピオネート)、2メドカプトベンズイミダゾールが、又ホスファイト系酸化防止剤としては例えば、トリス(2,4-ジターシャリーブチルフェニル)ホスファイト等が挙げられる。

実際アルミナゾル中にこれら酸化防止剤を分散せしめる手段としては、例えば酸化防止剤をフロン類やアセトン等の低沸点溶媒中に一旦溶解せしめ、これを界面活性剤と共にアルミナゾルと混合せしめたり、或は酸化防止剤をアルミナゾル及び界面活性剤と共に、酸化防止剤の融点以上の温度に加温して混合する等の方法を採用し得る。

これらの方法に用いられる界面活性剤としては、例えばポリエチレングリコールエーテル脂

脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸モノエステル等が挙げられる。

これら界面活性剤の使用量は、酸化防止剤に対し0~10重量%程度を採用するのが適当である。

使用量が前記範囲を逸脱する場合には記録紙の特性を著しく阻害する虞れがあるので好ましくない。

かくして得られた混合液はこれをそのまま或は所定量の水を加えて攪拌し、エマルジョン化せしめる。この時例えばポリビニルアルコールやカルボキシメチルセルロース等の水溶性高分子バインダーとして加えたり、その他の添加物を所望により加えることが出来る。

得られたエマルジョンには更にインクの吸収体となる多孔性粒子が混合される。

かかる多孔性粒子としては、インクを吸収しである。

使用量が前記範囲に満たない場合には、褐変を効果的に防止し得ず、逆に前記範囲を越える場合には各種の色の発色を阻害する虞れがあるので何れも好ましくない。

かくして得られたこれら混合物は紙やプラスチック等の基材表面に例えばバーコーターやエアナイフコーター、ドクターグレード等により適当な厚さに塗布される等設けられ、乾燥して使用に供される。

[実施例]

水300gに界面活性剤としてソルビタン脂肪酸エステル0.18g及びポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル0.42g、アルミナゾル(Al_2O_3 換算7重量%)3gを入れ、60℃に保持しつつ攪拌し、これに酸化防止剤としてジラウリル3,3'-チオジプロピオネート(住友化学社製スミライザーTPI-R)30gを添加して溶解し、エマルジョン化せしめた。このエマルジョン中に球状シリカ(平均粒子径22 μ 、平均細孔径200

得る様な多孔体であり、具体的には多孔性シリカが最も好ましいが、更にこれに20重量%以下のポリア、マグネシア、ジルコニア、チタニア等含有せしめ得る。

多孔性粒子の平均粒子径は2~50 μ 程度、平均細孔径120~500 \AA 、平均細孔容積0.8~2.0cc/gを有するのが適当である。粒子がこれら物性を逸脱する場合には、鮮明な発色が阻害されたりにじみを生じたりする虞れがあるので好ましくない。

本発明が効果的に発現されるインクとしては、アゾ系黒色染料を用いた水性インクであり、特にC.I. Food Black 2と呼ばれるアゾ系黒色インクに対する褐変を効果的に防止することが出来る。

本発明に用いられる酸化防止剤の使用量は、厳密には用いられる酸化防止剤の種類等により決定されるが、一般には多孔体とアルミナゾル中の Al_2O_3 の合計量に対し10~50重量%、好ましくは10~35重量%程度を採用するのが適当

と、平均細孔容積1.6 cc/g)100gを入れ、よく攪拌し、これを上質紙(85g/ m^2)に塗布量20g/ m^2 となるよう塗布して乾燥し、ベース紙とした。

次に、アセトンとフロン113との1:1混合溶媒250gに、酸化防止剤として3,9ビス[2-[3-(ターシャリーブチル4ヒドロキシ5メチルフェニル)プロピオニロキシ]1,1ジメチル]2,4,8,10テトラキサスピロ[5.5]ウンデカン(住友化学社製スミライザーGA80)を25g溶解せしめた。

他方、アルミナゾル(Al_2O_3 換算7重量%)100g及びポリビニルアルコール143g及び界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル0.5gを60℃に保持しつつ攪拌混合し、これに先の酸化防止剤溶液を滴下攪拌してエマルジョンを得た。

このエマルジョン中に球状シリカ(平均粒子径6 μ 、平均細孔径200 \AA 、平均細孔容積1.6 cc/g)40gを入れてよく攪拌し、これを前記

ベース紙のシリカ面に塗布量 4 g/m^2 となる様に塗布して乾燥し、記録紙を得た。

得られた記録紙にキャノン社スチルビデオプリンター RP-601 によりアゾ系黒色染料である Food Black 2 を含む黒色インクを常法に従ってインクジェット印字し、印字特性、耐候性評価を行なった。その結果良好な色濃度、解像度、吸インク速度が得られた。又、耐候性試験としては直射日光の当たらない風通しの良好な室内に1ヶ月間掲示して色差計（日本電色工業）を用いて黒ベタ印字部分の掲示前後での色差 ΔE を測定した処 2.6 と微かであった。

代理人 梶村繁郎 外 1 名



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成6年(1994)4月19日

【公開番号】特開平1-95091

【公開日】平成1年(1989)4月13日

【年通号数】公開特許公報1-951

【出願番号】特願昭62-252513

【国際特許分類第5版】

B41M 5/00 B 9221-2H

D21H 19/38

27/00

【F I】

D21H 1/22 B 7199-3B

5/00 Z 7199-3B

手続補正書

平成 5年 6月21日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第252513号

2. 発明の名称

インクジェット用記録媒体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名 称 (004) 旭硝子株式会社

4. 代理人

住 所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目11番7号

第2文成ビル

氏 名 弁護士(6864) 堀村繁郎

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

(1) 明細書の特許請求の範囲の欄

(2) 明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書第2頁第15行の「空气中に酸素」を、「空气中の酸素」に訂正する。

(3) 明細書第3頁第19行～第4頁第1行の「インクの酸化防止剤……製造方法」を、「インクの酸化防止剤、界面活性剤、アルミナゾルを含有するエマルジョンを、インクの吸収体と共に基材に塗布するインクジェット用記録媒体の製造方法」に訂正する。

(4) 明細書第5頁第6行～第6頁第10行の「2,6-ジターシャリー……等が挙げられる。」を次のように訂正する。

「2,6-ジ- α -ブチル-4-メチルフェノール、 n -オクタデシル-3-(3,5-ジ- α -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- α -ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6- α -ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6- α -ブチルフェノール)、1,3,5-トリス(4- α -ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ- α -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-(3-(3- α -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ)エチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンが、また有機硫黄系酸化防止剤として

は例えば、ジラウリル 3,3'-チオジプロピオネート、ジ
ミリスチル 3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル
3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテ
トラキス(β-ラウリルチオプロピオネート)、2-メルカ
プトベンズイミダゾールが、またホスファイト系酸化防止
剤としては例えば、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)
ホスファイト等が挙げられる。」

- (5) 明細書第7頁第6～9行の「酸化防止剤に……場合には」を、
「酸化防止剤に対し、10重量%以下であることが好ましい。該
酸化防止剤の使用量が10重量%を超える場合には」に訂正する。
- (6) 明細書第8頁第18行の「多孔体」を、「インクの吸収体とな
る多孔性粒子」に訂正する。
- (7) 明細書第9頁第8行の「ドクターグレード」を、「ドクターブ
レード」に訂正する。
- (8) 明細書第9頁第14～15行の「アルミナゾル(Al₂O₃換算7重
量%) 3g」を、「アルミナゾル(Al₂O₃換算濃度7重量%) 43
g(Al₂O₃固形分3g)」に訂正する。
- (9) 明細書第10頁第2行の「上質紙(85g/m²)」を、「上質紙
(坪量85g/m²)」に訂正する。
- (10) 明細書第10頁第6～10行の「3,9-ビス……ウンデカン」
を、「3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロ
キシ-6-メチルフェニル)プロピオニロキシ}エチル]2,4,8,

10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン」に訂正する。

- (11) 明細書第9頁第12～13行の「アルミナゾル(Al₂O₃換算7重
量%) 100g」を、「アルミナゾル(Al₂O₃換算濃度7重量%)
1430g(Al₂O₃固形分100g)」に訂正する。

以上

(別紙)

特許請求の範囲

1. インクの酸化防止剤、界面活性剤、アルミナ
ゾルを含有するエマルジョンを、インクの吸
収体と共に基材に塗布するインクジェット用
記録媒体の製造方法。
2. アルミナゾルの使用量が、Al₂O₃に換算して
酸化防止剤と該ゾルの合計量に対し、5～90
重量%である請求の範囲(1)の製造方法。
3. インクの酸化防止剤がフェノール系酸化防止
剤、有機硫黄系酸化防止剤、ホスファイト系
酸化防止剤である請求の範囲(1)の製造方
法。